

Neue Verbindungen mit KCu_4S_3 -Struktur*

Kurt Klepp^a, Herbert Boller^{b,*} und Horst Völlenklee^c

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich^d

^b Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

^c Institut für Mineralogie und Strukturchemie,
Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 9. Oktober 1979. Angenommen 20. November 1979)

New Compounds with the KCu_4S_3 Structure

TiCu_4S_3 , TiCu_4Se_3 , KCu_4Se_3 , RbCu_4Se_3 , CsCu_4S_3 and CsCu_4Se_3 were prepared by direct synthesis or by the carbonate melt method. They are isotypic with KCu_4S_3 , space group $\text{P4}/\text{mmm}$, $Z = 1$. The lattice parameters are: TiCu_4S_3 : $a = 3.894(1)\text{Å}$, $c = 9.33(1)\text{Å}$, TiCu_4Se_3 : $a = 3.974(4)\text{Å}$, $c = 9.84(2)\text{Å}$, KCu_4Se_3 : $a = 3.963(4)\text{Å}$, $c = 9.81(3)\text{Å}$, RbCu_4Se_3 : $a = 4.048(2)\text{Å}$, $c = 9.86(1)\text{Å}$, CsCu_4S_3 : $a = 3.964(3)\text{Å}$, $c = 9.67(1)\text{Å}$, and CsCu_4Se_3 : $a = 4.091(2)\text{Å}$, $c = 10.08(1)\text{Å}$. The crystal structure of TiCu_4S_3 was refined from single crystal diffractometer data. Isotypy of the other compounds was checked by visual inspection of rotating crystal or *Debye Scherrer* film intensities. The relationship between the crystal structures of the MCu_4X_3 -phases, the TlT_2X_2 -phases (ThCr_2Si_2 type) and the anti- CaF_2 type is shown.

(Keywords: Alkaliselenocuprates; Alkalithiocuprates; Crystal structure; Thalliumselenocuprate; Thalliumthiocuprate)

Einleitung

Versuche, ein den kürzlich beschriebenen Thalliumübergangsmetallchalkogeniden TlT_2X_2^1 (ThCr_2Si_2 -Typ) analoges Thalliumthiocuprat herzustellen, führten zur Auffindung einer neuen Verbindung der Zusammensetzung TiCu_4S_3 . Auf Grund des ausgeprägten Schichtcha-

* Herrn Professor Dr. H. Bittner zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

^d Derzeitige Adresse: Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université de Genève, CH-1211 Genève, Schweiz.

racters dieser Verbindung war eine strukturelle Verwandtschaft mit den TlT_2X_2 -Phasen zu erwarten. Diese Annahme wurde dadurch erhärtet, daß die bisher beschriebenen Thiocuprate vom Typ MCu_4S_3 ($M = \text{K, Rb}$)² ebenfalls aus $[\text{TX}_4]$ -Tetraederschichten aufgebaut sind. Es erschien daher wünschenswert, diese Verbindungsgruppe näher zu untersuchen.

Experimentelles

Ausgangsmaterialien

Kupfer 99,99%, Schwefel subl. p.a., Selen 99,99%, Thallium 99,99%, Kalium, p.a., Kaliumcarbonat 99,9%, Rubidiumcarbonat 99%, Caesiumcarbonat 99,9% (Merck). Thallium wurde in Form der Verbindungen Tl_2S bzw. TlSe eingesetzt, welche durch Zusammenschmelzen der Elemente in evakuierten Pyrexampullen hergestellt worden sind. K_2Se wurde entsprechend der Vorschrift von *Brauer*³ durch Umsetzen der Elemente in flüssigem Ammoniak erhalten. Die Darstellung der Alkalithio- und selenocuprate erfolgte nach dem Carbonatschmelzverfahren nach *Schneider*⁴. Alkalicarbonat, Kupferpulver und das entsprechende Chalkogen im Verhältnis 6:1:6 wurden gut miteinander vermischt und im Al_2O_3 -Tiegel unter Schutzgasatmosphäre langsam auf 650°C erhitzt, einige Stunden auf dieser Temperatur belassen und danach langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Die auf diese Weise erhaltenen Schmelzkuchen wurden zerstoßen, mit Eiswasser ausgelaugt, mit Ethanol gewaschen und im Exsikkator über CaCl_2 getrocknet. Unter dem Mikroskop ließen sich schön ausgebildete, plättchenförmige Einkristalle isolieren. Im Gegensatz zu CsCu_4S_3 konnten die Selenide nach dem Carbonatverfahren nicht einphasig erhalten werden.

KCu_4Se_3 wurde daher auch durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen von K_2Se , Cu und Se in einer Quarzglasampulle mit Al_2O_3 -Einsatz bei 800°C hergestellt. Durch einen Vergleich des Pulverdiagramms dieses Präparates mit dem von aus der Carbonatschmelze erhaltenen zerriebenen Kristallen konnte die angenommene Zusammensetzung bestätigt werden.

Die Thalliumkupferchalkogenide wurden durch Zusammenschmelzen von Tl_2S bzw. TlSe , Cu und S bzw. Se in evakuierten Quarzglasampullen bei 600°C hergestellt. Sie konnten erst nach Pulvern und weiterem Nachtempern bei 350°C röntgenographisch einphasig erhalten werden.

Röntgenographische Untersuchungen

Drehkristall- und *Weissenberg*-Aufnahmen ergaben für alle Verbindungen primitiv-tetragonale Zellen (*Lauesymmetrie* $4/\text{mmm}$). Die Zellenabmessungen und die Stöchiometrie legten Isotypie mit KCu_4S_3 ² (Rg. $\text{P4}/\text{mmm}$) nahe. Dies konnte durch Vergleich der Reflexintensität von *Debye-Scherrer*- bzw. Drehkristallaufnahmen mit den berechneten Intensitäten (Programm *PULVROT*⁵) bestätigt werden. Die Gitterparameter der Verbindungen wurden aus *Debye-Scherrer*-Aufnahmen mittels eines *Least-Squares*-Verfahrens (Programm *GITTER*⁵) verfeinert. Sie sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Struktur von TlCu_4S_3 wurde aus Einkristalldiffraktometerdaten*

* Projekt Nr. 2178 des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich.

verfeinert. ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator, θ -2 θ -scans im Bereich $2^\circ < \theta < 30^\circ$).

Es wurde ein Satz von 189 symmetrieeunabhängigen Intensitäten erhalten, 70 Reflexe mit $I < 3\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet. Die Intensitäten wurden einer Absorptionskorrektur für kugelförmigen Kristall ($\mu\text{R} = 1,6$) unterzogen. Die Ortsparameter von KCu_4S_3 dienten als Startwerte für eine Least-Squares-Verfeinerung, welche nach wenigen Zyklen auf einen R -Wert von 0,080 [$R_W = 0,086$, $W = 1/\sigma^2(F)$] konvergierte. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programmsystem XRAY-72⁶. Für alle Atome wurden *Hartree-Fock*-Streufaktoren nach *Cromer* und *Mann*⁷ verwendet.

Tab. 2 faßt die Strukturparameter von TlCu_4S_3 und die wichtigsten interatomaren Abstände zusammen. Zum Vergleich sind auch die interatomaren Abstände von KCu_4S_3 und RbCu_4S_3 angeführt.

Tabelle 1. Gitterparameter der MCu_4X_3 -Phasen

	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
KCu_4S_3 *	3,908	9,28	2,37	141,7
RbCu_4S_3 *	3,928	9,43	2,40	145,5
CsCu_4S_3	3,964 (3)	9,67 (1)	2,44	152,7
TlCu_4S_3	3,894 (1)	9,33 (1)	2,40	141,5
KCu_4Se_3	3,963 (4)	9,81 (3)	2,48	154,1
RbCu_4Se_3	4,048 (2)	9,86 (1)	2,44	161,6
CsCu_4Se_3	4,091 (2)	10,08 (1)	2,46	168,7
TlCu_4Se_3	3,974 (4)	9,84 (2)	2,48	155,4

* *Rüdorff et al.*².

Diskussion

Ein Vergleich der interatomaren Abstände (Tab. 2) erhellt den partiell ionischen Charakter der oben beschriebenen Verbindungen. Die von Kupfer und dem Chalkogen gebildete anionische Teilstruktur besteht aus Schichten kantenverknüpfter Chalkogentetraeder, in deren ungefähren Zentren sich die Kupferatome befinden. Die einzelnen Schichten sind durch die einwertigen Kationen voneinander getrennt. Diese sind von je acht Chalkogenatomen annähernd würfelförmig koordiniert. Die Cu—S-Abstände in den Schichten werden am besten durch die Summe der kovalenten Radien [$r_{\text{Cu}}(1,28) + r_{\text{S}}(1,02) = 2,30 \text{ \AA}$] wiedergegeben. Wie bei den Thallium-übergangsmetallochalkogeniden, TlT_2X_2 , im ThCr_2Si_2 -Typ treten auch hier relativ kurze Abstände zwischen den Übergangsmetall (= Kupfer)-atomen auf. Diese kurzen Abstände wie auch die nicht-valenzmäßige Stöchiometrie (formale Oxidationszahlen des Übergangsmetall + 1,25 bzw. + 1,5) deuten auf das Vorliegen metallischer

Tabelle 2. TlCu_4S_8 : Strukturparameter und interatomare Abstände (in Å)*
Raumgruppe $P4/mmm$, $Z = 1$

	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Tl	0	0	1/2	0,027 (2)	0,027 (2)	0,037 (3)	—	—	—
Cu	0	1/2	0,161 (1)	0,025 (3)	0,035 (3)	0,042 (3)	—	—	—
S (1)	0	0	0	0,017 (6)	0,017 (6)	0,009 (8)	—	—	—
S (2)	1/2	1/2	0,295 (2)	0,022 (4)	0,022 (4)	0,023 (6)	—	—	—
	$M-8S(2)$	$\text{Cu}-2S(1)$	$\text{Cu}-2S(2)$	$\text{Cu}-4\text{Cu}$	$\text{Cu}-\text{Cu}$	$S(1)-4S(1)$ $S(2)-4S(2)$	$S(1)-8S(2)$	$S(2)-S(2)$	$S(2)-S(2)$
TlCu_4S_8	3,35 (1)	2,459 (4)	2,31 (1)	2,753 (1)	3,004 (9)	3,894 (1)	3,89 (1)	3,82 (2)	3,82 (2)
KCu_4S_8	3,34	2,44	2,34	2,76	2,93	3,91	3,90	3,76	3,76
RbCu_4S_8	3,39	2,46	2,33	2,78	2,98	3,92	3,90	3,92	3,92

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch $T = \exp(-2\pi^2 \sum_{i,j}^3 \sum_{k,l}^3 U_{ij} a_i a_j a_k a_l) a_1 = ha^*$, $a_2 = ka^*$, $a_3 = lc^*$, Standardabweichungen in Klammern. Zum Vergleich sind die interatomaren Abstände von KCu_4S_8 und RbCu_4S_8 mit in die Tabelle aufgenommen.

Bindungsanteile hin. Tatsächlich wurde von *Rüdorff* et al.² bei KCu_4S_3 metallische Leitfähigkeit festgestellt. Ein Vergleich der Längen der a -Achsen und der interatomaren Abstände (Tab. 1 und 2) zeigt, daß die Cu_4X_3 -Schichten eine relativ starre Baugruppe darstellen, auf deren Abmessungen die Größe der einwertigen Kationen nur geringen Einfluß hat. So sind die $M-X$ -Abstände in erster Näherung durch die Länge der c -Achse bestimmt. Da infolge der gegenseitigen Abstoßung die

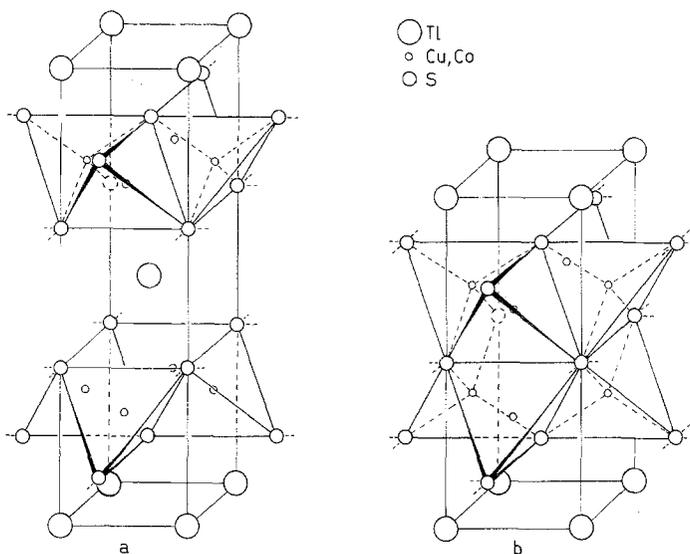
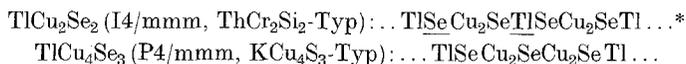


Abb. 1. Die Kristallstrukturen von TlCo_2S_2 (ThCr_2Si_2 -Typ) (a) und TlCu_4S_3 (KCu_4S_3 -Typ) (b). Zum besseren Vergleich ist der Ursprung der TlCu_4S_3 -Zelle um $(00\frac{1}{2})$ verschoben

$[\text{Cu}_4\text{X}_3]$ -Schichten nicht beliebig nahe zusammenrücken können, sind die $M-X$ -Abstände der kleineren Kationen Tl^+ und vor allem K^+ etwas größer als die Summen der Ionenradien. Es ist daher nicht überraschend, daß analoge Natriumverbindungen nicht zu existieren scheinen. $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ ⁸ ist — bei derselben formalen Oxidationszahl des Kupfers von +1,25 — aus kettenförmigen Cu_4S_4 -Elementen mit annähernd oktaedrisch koordiniertem Natrium aufgebaut.

Die strukturelle Verwandtschaft der MCu_4S_3 - mit den TlT_2X_2 -Phasen ist aus Abbildung 1 ersichtlich. Während diese aus einfachen Tetraederschichten aufgebaut sind, bestehen jene aus Doppeltetraederschichten. Bei beiden Strukturen ist eine rationelle Beschreibung durch planare, zur (001)-Ebene parallel Netze möglich. Dabei lassen sich zwei

verschiedene quadratische 4^4 -Netze unterscheiden. Das eine, dessen Identitätsabstand mit der kristallographischen a -Achse identisch ist, wird entweder von den einwertigen Kationen oder den Chalkogenatomen gebildet. Die Stapelung dieser Netze erfolgt unabhängig von ihrem chemischen Charakter immer auf Lücke. Das andere 4^4 -Netz wird von den Übergangsmetallatomen gebildet und ist gegenüber dem ersten um 45° verdreht. Es hat eine Maschenweite von $a\sqrt{2}/2$, also die doppelte Besetzungsdichte. Die Stapelsequenz in den beiden Strukturtypen lautet demnach (am Beispiel der Thalliumselenocuprate):



Die beiden Strukturen stellen die ersten Glieder einer hypothetischen Strukturreihe $MT_{2n}X_{n+1}$ ($n = 1, 2, \dots$) dar. Diese geht für $n \rightarrow \infty$ in den anti- CaF_2 -Typ über, der tatsächlich in der Hochtemperaturphase Cu_{2-x}Se angenähert verwirklicht ist⁹. Demnach wären höhere Glieder dieser homologen Reihe am ehesten bei den Kupferverbindungen zu erwarten. Ein Vergleich der bisher bekannten kupferreichen Thiocuprate $\text{K}_3\text{Cu}_8\text{S}_4$ ¹⁰, KCu_3S_2 ¹¹ und $\text{NH}_4\text{Cu}_7\text{S}_4$ ¹² (formale Oxidationszahlen des Kupfers + 1,125 bzw. + 1) zeigt jedoch, daß die Kupferatome in diesen Verbindungen eine annähernd trigonal-planare Koordination besitzen, wobei — ähnlich wie in $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ — Cu_4S_4 -Ketten als charakteristisches Strukturelement auftreten.

Dank

An dieser Stelle möchten wir Herrn Prof. Dr. *K. Komarek* für die Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

Alle Berechnungen wurden an den Rechenanlagen CYBER 73 und CYBER 74 des Interuniversitären Rechenzentrums Wien durchgeführt.

Literatur

- ¹ *K. Klepp* und *H. Boller*, Mh. Chem. **109**, 1049 (1978).
- ² *W. Rüdorff*, *H. G. Schwarz* und *M. Walter*, Z. anorg. allg. Chem. **269**, 141 (1952).
- ³ *G. Brauer*, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd. 1, 415. Stuttgart: Ferdinand Enke. 1975.
- ⁴ *R. Schneider*, J. Pract. Chem. **108**, 16 (1865).
- ⁵ *H. Boller*, unveröffentlichte Programme in FORTRAN IV.

* Das Symbol — charakterisiert die gegenüber dem Ursprung um $(\frac{1}{2}10)$ verschobene Lage des Netzes.

- ⁶ *J. M. Stewart, F. A. Kundell und J. C. Baldwin*, The X-Ray 70 System Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1970).
- ⁷ *D. T. Cromer und J. B. Mann*, *Acta Cryst.* **A 24**, 321 (1968).
- ⁸ *Ch. Burschka*, *Z. Naturforsch.* **34 b**, 396 (1979).
- ⁹ *A. L. N. Stevels und F. Jellinek*, *Rec. Trav. Chim.* **111**, 273 (1971).
- ¹⁰ *Ch. Burschka*, *Z. Naturforsch.* **34 b**, 675 (1979).
- ¹¹ *Ch. Burschka und W. Bronger*, *Z. Naturforsch.* **32 b**, 11 (1977).
- ¹² *G. Gattow*, *Acta Cryst.* **10**, 549 (1957).